

CERAMIC STRUCTURE

Patent Number: ☐ EP1174399
Publication date: 2002-01-23
Inventor(s): NODA NAOMI (JP); YAMAMOTO YOSHINORI (JP); HARADA TAKASHI (JP)
Applicant(s): NGK INSULATORS LTD (JP)
Requested Patent: ☐ JP2001206780
Application Number: EP20010901403 20010118
Priority Number(s): WO2001JP00277 20010118; JP20000014834 20000124
IPC Classification: C04B37/00; F01N3/28; B01D53/94; B01J35/04; B01D46/00; B01D39/20; B01D53/86
EC Classification: B01D39/20H, B01D46/24F, B01D53/88B, B01D53/94, B01J35/04, F01N3/28B4B
Equivalents: AU2705201, BR0104177, ☐ CA2372301, ☐ US6395370, ☐ WO0153232, ZA200107111
Cited Documents:

Abstract

A ceramic structure obtained by combining a plurality of sintered ceramic material segments (3a, 3b) having a thermal expansion coefficient of $3.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ or more and integrating them, in which ceramic structure thermal impact-relieving zones (5a, 5b) capable of releasing the thermal impact applied are provided between the segments (3a, 3b) and the widths of the thermal impact-relieving zones (5a, 5b) in the sectional direction of the ceramic structure are various. This ceramic structure is capable of sufficiently release the thermal impact applied, without significantly reducing the effective sectional area of the structure or the overall strength of the structure, and can have the universality

capable of coping with various applications and various materials. 

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-206780
(P2001-206780A)

(43) 公開日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 4 B 37/00		C 0 4 B 37/00	Z 3 G 0 9 0
B 0 1 D 39/20		B 0 1 D 39/20	D 3 G 0 9 1
53/86		B 0 1 J 35/04	3 0 1 P 4 D 0 1 9
B 0 1 J 35/04	3 0 1	F 0 1 N 3/02	3 0 1 J 4 D 0 4 8
			3 0 1 B 4 G 0 2 6
審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-14834(P2000-14834)

(22) 出願日 平成12年1月24日 (2000.1.24)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号

(72) 発明者 野田 直美

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 山本 良則

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

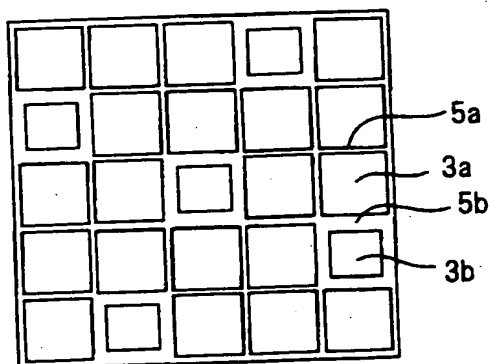
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックス構造体

(57) 【要約】

【課題】 セラミックス構造体の有効断面積や構造体全体の強度を著しく低下させることなく、熱衝撃を十分に解放することが可能であり、かつセラミックス構造体の用途や材質に対する汎用性が高いセラミックス構造体を提供する。

【解決手段】 熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上である複数のセラミックス焼結体セグメントを組み合わせ、一体化してなるセラミックス構造体である。各セグメント間に熱衝撃を解放することのできる熱衝撃リリースゾーンを設けるとともに、前記セラミックス構造体の断面方向における前記熱衝撃リリースゾーンの幅に変化を持たせる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上である複数のセラミックス焼結体セグメントを組み合わせ、一体化してなるセラミックス構造体であって、各セグメント間に熱衝撃を解放することのできる熱衝撃リリーフゾーンを設けるとともに、前記セラミックス構造体の断面方向における前記熱衝撃リリーフゾーンの幅に変化を持たせたことを特徴とするセラミックス構造体。

【請求項2】 前記セラミックス焼結体セグメントの熱膨張係数が $4.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上である請求項1記載のセラミックス構造体。

【請求項3】 前記セラミックス焼結体セグメントが、ムライト、アルミナ、シリコンナイトライド及びシリコンカーバイドからなる群より選ばれた1種を主結晶相とする請求項1記載のセラミックス構造体。

【請求項4】 前記熱衝撃リリーフゾーンが、前記セラミックス焼結体セグメント同士を接合する作用のあるシール材を、前記セラミックス焼結体セグメント間に充填して形成したものである請求項1記載のセラミックス構造体。

【請求項5】 前記セラミックス構造体のある断面における前記熱衝撃リリーフゾーンの最も広い部分の幅が、最も狭い部分の幅の2倍以上である請求項1記載のセラミックス構造体。

【請求項6】 前記熱衝撃リリーフゾーンの幅が、0.1～15.0mmの範囲にある請求項1記載のセラミックス構造体。

【請求項7】 前記セラミックス焼結体セグメントが、ハニカム構造を成す多孔質のセラミックス焼結体である請求項1記載のセラミックス構造体。

【請求項8】 排ガス浄化用の部品として使用される請求項7記載のセラミックス構造体。

【請求項9】 排ガス浄化用触媒の触媒担体として使用される請求項7記載のセラミックス構造体。

【請求項10】 ディーゼルエンジンの排ガスに含まれるバディキュレート捕集するためのフィルターとして使用される請求項7記載のセラミックス構造体。

【請求項11】 触媒成分が担持された請求項10記載のセラミックス構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、複数のセラミックス焼結体セグメントを組み合わせ、一体化してなるセラミックス構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱膨張の大きいセラミックス構造体を排ガス流路等の熱衝撃のかかる所に配置して使用する場合、その熱衝撃による割れの発生が懸念される。この問題を解決するため、例えば特開平8-28246号公報

には、図3のように、セラミックス構造体を複数のセグメント3で構成し、それらのセグメント3間に弾性質素材のシール材などを介在させて熱衝撃を解放する技術が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、前記セグメント3間にシール材などを介在させて形成される熱衝撃解放のための領域（熱衝撃リリーフゾーン）5は、熱衝撃緩和の観点からはセラミックス構造体の断面方向において幅広に設計する程好ましいが、一方、熱衝撃リリーフゾーンの幅Wが広くなると、相対的に、実際に活用しようとしているセラミックス構造体の有効断面積が低下して、構造体全体としての性能や効率が低下し、更に、構造体全体としての強度も低下するという問題がある。逆に、熱衝撃リリーフゾーン5の幅Wを狭く設計すると、熱衝撃を解放しきれず、熱衝撃リリーフゾーン5自体やセグメント3が損傷するという問題がある。

【0004】 熱衝撃リリーフゾーンの幅Wは、以上のような互いに背反する因子の兼ね合いで適切な値を選ぶことが好ましいが、実際には、両者の兼ね合い所を見出すことは難しく、また、熱衝撃の大きさは、セグメント3の材質や熱衝撃リリーフゾーンに介在されるシール材等の材質、更にセラミックス構造体の用途によって異なるため、仮に、熱衝撃リリーフゾーンの幅Wの最適化を行ったとしても、その汎用性は極めて低いという問題があった。

【0005】 本発明は、このような従来の事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、セラミックス構造体の有効断面積や構造体全体の強度を著しく低下させることなく、熱衝撃を十分に解放することが可能であり、かつセラミックス構造体の用途や材質に対する汎用性が高いセラミックス構造体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上である複数のセラミックス焼結体セグメントを組み合わせ、一体化してなるセラミックス構造体であって、各セグメント間に熱衝撃を解放することのできる熱衝撃リリーフゾーンを設けるとともに、前記セラミックス構造体の断面方向における前記熱衝撃リリーフゾーンの幅に変化を持たせたことを特徴とするセラミックス構造体、が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明のセラミックス構造体は、図3のように熱衝撃リリーフゾーン5の幅Wを一樣（均一）とせず、断面方向において変化させる（幅の広い部分と狭い部分とを設ける）ようにしたものであり、これにより、セラミックス焼結体セグメントの有効断面積やセラミックス構造体全体としての強度を著しく損なうことなく、熱衝撃を十分に解放することができる。

【0008】 図1は、本発明の実施形態の一例を示す断面図で、断面寸法の大きいセラミックス焼結体セグメント3aと、断面寸法の小さいセラミックス焼結体セグメント3bをランダムに配置して組み合わせ、一体化している。このような構成とした結果、セラミックス焼結体セグメント3a同士の間には、幅の狭い熱衝撃リリーフゾーン5aが形成され、セラミックス焼結体セグメント3aと3bとの間には、幅の広い熱衝撃リリーフゾーン5bが形成される。

【0009】 また、図2は、本発明の実施形態の他の一例を示す断面図で、断面寸法の小さいセラミックス焼結体セグメント3bを、断面中央部に集中的に配置し、その周囲に断面寸法の大きいセラミックス焼結体セグメント3aを配置している。そして、この結果、外周付近のセラミックス焼結体セグメント3a同士の間には、最も幅の狭い熱衝撃リリーフゾーン5aが形成され、その内側のセラミックス焼結体セグメント3aと3bの間には、より幅の広い熱衝撃リリーフゾーン5bが形成され、中央部のセラミックス焼結体セグメント3b同士の間には、最も幅の広い熱衝撃リリーフゾーン5cが形成される。

【0010】 ひとつの断面において、熱衝撃リリーフゾーンの幅が広い部分と狭い部分が偏在すると、それに対応して上記強度等の諸特性も偏るので、図1の例のように両者はある程度混在していることが好ましいが、用途によっては、特に熱衝撃が集中する局所で熱衝撃リリーフゾーンの幅を広くする手法もととり得る。例えば、配管の途中にレイアウトされ、構造体の断面方向中央部に熱衝撃が集中するような場合には、図2の例のように、中央部に幅広の熱衝撃リリーフゾーンを多く設け、外周部に幅の狭い熱衝撃リリーフゾーンを多く設けるというのものが好ましい実施形態である。

【0011】 このような本発明の手法は、複数水準の幅の熱衝撃リリーフゾーンが存在するが故に、種々のセラミックス焼結体セグメントの材質や熱衝撃リリーフゾーンに介在されるシール材等の材質、更にセラミックス構造体の用途に対して、逐一最適な熱衝撃リリーフゾーンの幅を見極め、その幅で一律に設定する従来の手法に比較して、汎用性が高く、また、断面方向の熱衝撃の分布にも好適かつ柔軟に対応できるというメリットを有する。なお、本発明においては、セラミックス構造体の断面方向における熱衝撃リリーフゾーンの幅の変化について規定しているが、後述の排ガス浄化用部品等としてガス流路に配置して用いる場合には、熱衝撃の分布は当然ガス流れ方向にも存在するので、基本的に断面方向と同じ理由にて、ガス流れ方向の変化も特徴としてよい。

【0012】 本発明のセラミックス構造体を構成するセラミックス焼結体セグメントは、熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上のものである。熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 未満の比較的熱膨張が小さいセラミックス焼

結体セグメントを用いて構成したセラミックス構造体では、割れ等の損傷を招くような大きな熱衝撃は生じにくいからである。本発明は、熱膨張係数が $4.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上のセラミックス焼結体セグメントを用いて構成したセラミックス構造体に適用すると、より一層効果的である。

【0013】 また、セラミックス焼結体セグメントは、ムライト、アルミナ、シリコンナイトライド及びシリコンカーバイドからなる群より選ばれた1種を主結晶相とするものであることが好ましく、熱伝導率の高いシリコンカーバイドは、被熱を放熱しやすいという点で特に好ましい。

【0014】 熱衝撃リリーフゾーンは、セグメント間をシール材やマット等で充填して形成してもよく、また、セグメント間に空間として存在させるようにしてもよいが、後述する触媒担体等の排ガス浄化用部品として本発明の構造体を用いる場合には、排ガスの吹き抜け防止の観点からシール材やマット等を充填してある方が好ましく、更にセラミックス構造体全体の強度の観点から、セラミックス焼結体セグメント同士を接合する作用のあるシール材を充填していることが好ましい。

【0015】 シール材としては、具体的には、耐熱性を有するセラミックスファイバー、セラミックス粉、セメント等を単独であるいは混合して用いることが好ましく、更に必要に応じて、有機バインダー、無機バインダー等を配合して用いることも、接合作用が発現、向上して好ましい。

【0016】 本発明では、セラミックス構造体のある断面における熱衝撃リリーフゾーンの最も広い部分の幅が、最も狭い部分の幅の2倍以上であることが好ましい。2倍未満では、十分な効果（セラミックス構造体の有効断面積や構造体全体の強度を著しく損なうことなく、熱衝撃を十分に解放する）が得られない。なお、3倍以上であれば、効果が大きく、一層好ましい。

【0017】 熱衝撃リリーフゾーンの幅は、最も狭い部分でも0.1mm若しくは1セグメントの断面における最も長い辺（セグメントの断面が長方形であれば長い方の辺）の長さの0.5%以上であることが好ましい。それより幅が狭いと、（たとえその周囲に幅広の熱衝撃リリーフゾーンが存在したとしても）熱衝撃に対して弱すぎる局所を有することになる。

【0018】 逆に、熱衝撃リリーフゾーンの幅は、最も広い部分でも15.0mm若しくは1セグメントの断面における最も短い辺（セグメントの断面が長方形であれば短い方の辺）の長さの50%以下であることが好ましい。それより幅が広いと、（たとえその周囲に狭い幅のリリーフゾーンが存在したとしても）セラミックス構造体の有効断面積が著しく損なわれ、また、構造体全体としての強度が大幅に低減する。

【0019】 本発明のセラミックス構造体の代表的な

用途としては、排ガス浄化用触媒の触媒担体やディーゼルエンジンの排ガスに含まれるバティキュレートと捕集するためのフィルター（ディーゼルバティキュレートフィルター；以下、「DPF」という。）等の排ガス浄化用の部品が挙げられる。このような用途に用いる場合、セラミックス焼結体セグメントには、ハニカム構造を成す多孔質のセラミックス焼結体を使用し、これを複数組み合わせて一体化することにより所望のハニカム構造体とする。ここで、「ハニカム構造」とは、隔壁により仕切られた多数の貫通孔（セル）を有する構造を意味する。

【0020】なお、セラミックス構造体が排ガス浄化用触媒の触媒担体やDPFとして使用されるハニカム構造体である場合において、その断面方向に熱衝撃分布が発生する原因としては以下のようなものが挙げられる。
 ①排ガス流速が、通常、断面方向に分布を有するので、排ガス熱のみでもハニカム構造体の断面方向に温度分布を与える。

②更に、触媒担体として用いる場合には、分布を持って流入する排ガス中の成分が、燃焼をはじめとする化学変化を起こすため、温度分布が増幅する。

③DPFとして使用され、内部の隔壁上に堆積したバティキュレートをあるタイミングにて燃焼処理（再生）するシステムの場合には、排ガス流の分布に応じて堆積するバティキュレートの量にも分布が生じ、バティキュレートの量が多い部分は、当然、燃焼処理時の発熱も大きくなる。

【0021】本発明の構造体を排ガス浄化用触媒の触媒担体として使用する場合には、ハニカム構造を成す多孔質のセラミックス焼結体セグメントに触媒成分を担持した後に各セグメントを組み合わせるようにしてもよく（この場合、触媒成分は多孔質のセラミックス焼結体セグメントのみに担持される。）、また、多孔質のセラミックス焼結体セグメントを組み合わせた後に触媒成分を担持してもよい（この場合、触媒成分は多孔質のセラミックス焼結体セグメントの他、セグメント間に充填材を介在させて熱衝撃リリースゾーンを形成しているときは、その充填材にも担持される。）。

【0022】また、本発明の構造体を、DPFに用いるようにする場合には、ハニカム構造を成す個々のセラミックス焼結体セグメントは、その端面が市松模様状を呈するように、隣接する貫通孔（セル）を互いに反対側となる一方の端部で目封じしておく。

【0023】このようなセグメントから構成される構造体の一端面よりディーゼルエンジンの排ガスを通気させると、排ガスは、当該一端面側の端部が封じられていない貫通孔より構造体内部に流入し、多孔質の隔壁を通過して、構造体の他端面側の端部が封じられていない他の貫通孔に入る。そして、この隔壁を通過する際に排ガス中のバティキュレートが隔壁に補足され、バティキュ

レートを除去された浄化後の排ガスが構造体の他端面より排出される。

【0024】なお、補足されたバティキュレートが隔壁上に堆積してくると、目詰まりを起こしてフィルターとしての機能が低下するので、定期的にヒーター等の加熱手段で構造体を加熱してバティキュレートを燃焼除去し、フィルター機能を再生させるようにするが、この再生時のバティキュレートの燃焼を促進するために、構造体に触媒成分を担持させてもよい。

【0025】セラミックス焼結体セグメントがハニカム構造を成す場合、そのセル密度は6~1500セル/平方インチ（0.9~233セル/cm²）が好ましく、50~400セル/平方インチ（7.8~62セル/cm²）が更に好ましい。セル密度が6セル/平方インチ（0.9セル/cm²）未満になると、ハニカム構造体としての強度及び有効GSA（幾何学的表面積）が不足し、1500セル/平方インチ（233セル/cm²）を超えると、ガスが流れる場合の圧力損失が大きくなる。

【0026】また、セラミックス焼結体セグメントがハニカム構造を成す場合、その隔壁の厚さは、50~2000μmが好ましく、200~800μmが更に好ましい。隔壁の厚さが50μm未満になると、ハニカム構造体としての強度が不足し、2000μmを超えると、有効GSAが低下するとともに、ガスが流れる場合の圧力損失が大きくなる。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0028】（実施例1）寸法の異なる2種類のアルミナ製ハニカムセグメント（Aタイプ：50mm□×50mm²、Bタイプ：48mm□×50mm²）を用い、これらを図4(a)~(c)に示すように3×3個配置して組み合わせ、接合材により一体化して構造体イ~ハを得た。図中のA、Bはハニカムセグメントのタイプを表している。

【0029】図に示すように、構造体イは全てAタイプのハニカムセグメントで構成したものであり、構造体ロはAタイプのハニカムセグメント6個とBタイプのハニカムセグメント3個とをランダムに配置して構成したものであり、構造体ハは全てBタイプのハニカムセグメントで構成したものである。また、各構造体において、Aタイプのハニカムセグメント同士の間形成される熱衝撃リリースゾーンの幅W₁は0.2mm、AタイプのハニカムセグメントとBタイプのハニカムセグメントとの間に形成される熱衝撃リリースゾーンの幅W₂は1.2mm、Bタイプのハニカムセグメント同士の間形成される熱衝撃リリースゾーンの幅W₃は2.2mmとし、更に各構造体の側面外周にも接合材を0.2mm厚

(Bタイプの外側は1.2mm厚)となるように塗布し、各構造体の何れも外寸が150.8mm□に揃うようにした。なお、接合したものととは別途に、ハニカムセグメントから試料を切り出し、ガス流れ方向の熱膨張係数を測定したところ、 $8.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であった。

【0030】これらの構造体イ〜ハに対し耐熱衝撃性試験を行った。試験は、それぞれ700℃、900℃に加熱された電気炉中に各構造体を挿入して30分間保持し、その後室温にて急冷するという操作を1サイクルとして、これを30サイクル繰り返した後、目視にてクラックの有無を観察するという方法で行った。その結果を、構造体のハニカム部有効断面積総和とともに表1に示す。

【0031】

【表1】

構造体	ハニカム部有効断面積総和(cm^2)	耐熱衝撃性	
		室温 \Rightarrow 700℃	室温 \Rightarrow 900℃
イ	225	○	×
ロ	219	○	○
ハ	207	○	○

*: ハニカム及び接合材にクラック発生

【0032】表1に示すとおり、本発明の実施例に係る構造体ロは、ハニカム部有効断面積の損失が少なく、かつ良好な耐熱衝撃性を示した。

【0033】(実施例2)寸法の異なる2種類のシリコンカーバイド製ハニカム(A'タイプ:30mm□×200mm⁴、B'タイプ:26mm□×200mm⁴。シリコンカーバイド粉を主成分とする目封じ材を用い、各々端面が市松模様状となるように、隣接する貫通孔を互いに反対側となる一方の端部で目封じしてある。)を用い、これらを図5(a)〜(d)に示すように5×5個配置して組み合わせ、接合材により一体化して構造体ニ〜トを得た。図中のA'、B'はハニカムセグメントのタイプを表している。

【0034】図に示すように、構造体ニは全てA'タイプのハニカムセグメントで構成したものであり、構造体ホはA'タイプのハニカムセグメント20個とB'タイプのハニカムセグメント5個とをランダムに配置して構成したものであり、構造体へはB'タイプのハニカムセグメント5個を中央部に集中的に配置し、その周囲にA'タイプのハニカムセグメント20個を配置して構成したものであり、構造体トは全てB'タイプのハニカムセグメントで構成したものである。また、各構造体において、A'タイプのハニカムセグメント同士の間形成される熱衝撃リリースゾーンの幅W₁は0.3mm、A'タイプのハニカムセグメントとB'タイプのハニカムセグメントとの間形成される熱衝撃リリースゾーンの幅W₂は2.3mm、B'タイプのハニカムセグメン

ト同士の間形成される熱衝撃リリースゾーンの幅W₃は4.3mmとし、更に各構造体の側面外周にも接合材を0.3mm厚(B'タイプの外側は2.3mm厚)となるように塗布し、各構造体の何れも外寸が151.8mm□に揃うようにした。なお、接合したものととは別途に、ハニカムセグメントから試料を切り出し、ガス流れ方向の熱膨張係数を測定したところ、 $4.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であった。

【0035】これらの構造体を缶体にケーシングした。缶体は、構造体の側面外周を覆うとともに、その前後は、構造体側面外周の形状から直径60mmの管形状に連続的に変化しており、以降に記す耐熱衝撃性試験で使用するスートジェネレーターに取り付けることが可能な形態とした。なお、構造体トについてはケーシングの時点で接合部から破損したため、耐熱衝撃性試験には供しなかった。

【0036】こうしてケーシングした構造体ニ〜ヘに対し耐熱衝撃性試験を行った。試験は、まず、構造体ニ〜ヘを各々スートジェネレーターに取り付けて、内部にスート(パティキュレート)を35g堆積させた。次に、600℃に予熱したエアーを導入することによって、堆積スートを燃焼させた。この時、構造体の前端面より17.0mm(後端面より30mm)の位置で、各ハニカムセグメントの中心近傍の後端面側が目封じされたセル(スートが堆積しているセル)に、熱電対を取り付けて測温したところ、構造体ニ〜ヘの何れも中央のハニカムセグメントが最も温度が上昇し、1400℃に到達した。試験後、構造体ニ〜ヘの外観を観察したところ、構造体ニについては接合部とハニカムセグメントの双方にクラックの発生が認められた。この試験結果を表2に示す。

【0037】

【表2】

構造体	ハニカム部有効断面積総和(cm^2)	耐熱衝撃性	強度
ニ	225	×	○
ホ	214	○	○
へ	214	○	○
ト	169	—	×

*1: ハニカム及び接合材にクラック発生
*2: ケーシング時点で破損

【0038】表2に示すとおり、本発明の実施例に係る構造体ホ、へは、ハニカム部有効断面積の損失が少なく、ケーシングに耐える強度を維持し、かつ良好な耐熱衝撃性を示した。

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のセラミックス構造体は、構造体の有効断面積や構造体全体の強

度を著しく低下させることなく、熱衝撃を十分に解放することが可能であり、また、様々な用途や材質に対応可能な高い汎用性を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るセラミックス構造体の実施形態の一例を示す断面図である。

【図2】 本発明に係るセラミックス構造体の実施形態の他の一例を示す断面図である。

【図3】 複数のセグメントから構成される従来のセラミックス構造体を示す断面図である。

*10

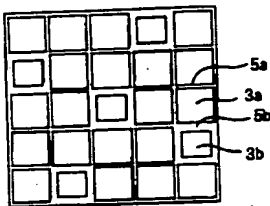
*【図4】 実施例1において使用したセラミックス構造体を示す断面図である。

【図5】 実施例2において使用したセラミックス構造体を示す断面図である。

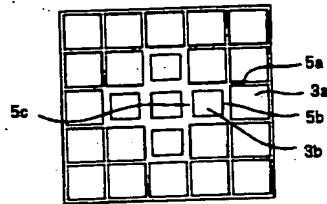
【符号の説明】

3 a…セラミックス焼結体セグメント、3 b…セラミックス焼結体セグメント、5 a…熱衝撃リリースゾーン、5 b…熱衝撃リリースゾーン、5 c…熱衝撃リリースゾーン。

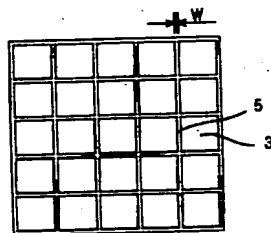
【図1】



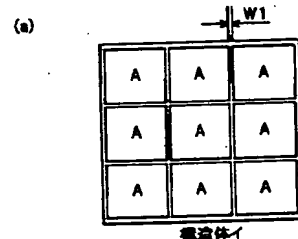
【図2】



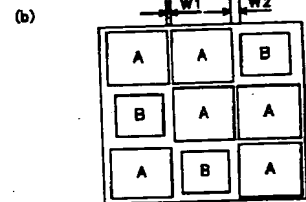
【図3】



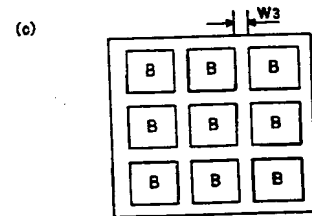
【図4】



構造体イ



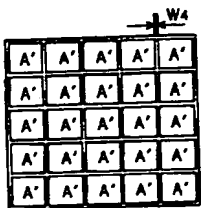
構造体ロ



構造体ハ

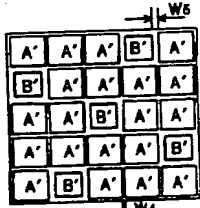
【図5】

(a)



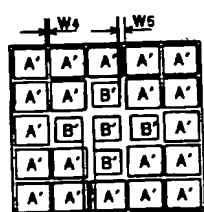
構造体ニ

(b)



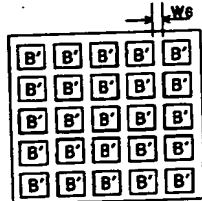
構造体ホ

(c)



構造体ヘ

(d)



構造体

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号
F 0 1 N 3/02	3 0 1
3/28	3 0 1

F I	テーマコード (参考)
F 0 1 N 3/28	3 0 1 P 4 G 0 6 9
B 0 1 D 53/36	C

(72)発明者 原田 節
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本碍子株式会社内

Fターム(参考) 3G090 AA02 BA04
3G091 AB01 BA01 GA11 GA16 GB17X
4D019 AA01 BA05 BA06 BA07 BB06
BC07 BD01 BD10 CA01
4D048 AA14 BA03Y BA06Y BA10Y
BA45X BB02 CD05
4G026 BA01 BA03 BA06 BA14 BA17
BB01 BB03 BB06 BB14 BB17
BE04 BF09 BF43 BH13
4G069 AA01 AA08 BA01A BA13A
BA13B BA22A CA03 CA18
DA06 EA19 ED03 ED06 FB71

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年7月26日 (26.07.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/53232 A1(51) 国際特許分類: C04B 37/00, F01N 3/28, B01D 53/94,
B01J 35/04, B01D 46/00, 39/20, 53/86

(21) 国際出願番号:

PCT/JP01/00277

(22) 国際出願日:

2001年1月18日 (18.01.2001)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2000-14834 2000年1月24日 (24.01.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒
467-8530 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 Aichi
(JP).

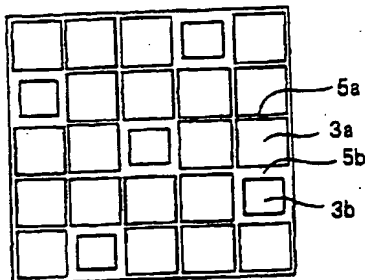
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野田直美 (NODA,
Naomi) [JP/JP]. 山本良則 (YAMAMOTO, Yoshinori)
[JP/JP]. 原田 節 (HARADA, Takashi) [JP/JP]; 〒467-
8530 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 日本碍子
株式会社内 Aichi (JP).(74) 代理人: 渡邊一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-
0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星
タワービル3階 Tokyo (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT,
RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[続葉有]

(54) Title: CERAMIC STRUCTURE

(54) 発明の名称: セラミックス構造体

(57) Abstract: A ceramic structure formed by combining and integrating a plurality of ceramic sintered body segments (3a, 3b) whose coefficients of thermal expansion are $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ or above. Thermal shock relief zones (5a, 5b) capable of releasing thermal shock are provided between the segments (3a, 3b), and flexibility is given to the width of the thermal shock relief zones (5a, 5b) in the direction of the cross section of the ceramic structure. This ceramic structure is capable of fully releasing thermal shock without considerably decreasing the effective cross sectional area of the structure or the strength of the whole structure and has a high degree of versatility applicable to various uses and materials.

(57) 要約:

熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上である複数のセラミックス焼結体セグメント (3a, 3b) を組み合わせ、一体化してなるセラミックス構造体である。各セグメント (3a, 3b) 間に熱衝撃を解放することのできる熱衝撃リリースゾーン (5a, 5b) を設けるとともに、セラミックス構造体の断面方向における熱衝撃リリースゾーン (5a, 5b) の幅に変化を持たせた。このセラミックス構造体は、構造体の有効断面積や構造体全体の強度を著しく低下させることなく、熱衝撃を十分に解放することが可能であり、また、様々な用途や材質に対応可能な高い汎用性を有する。

WO 01/53232 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

セラミックス構造体

技術分野

本発明は、複数のセラミックス焼結体セグメントを組み合わせ、一体化してなるセラミックス構造体に関する。

背景技術

熱膨張の大きいセラミックス構造体を排ガス流路等の熱衝撃のかかる所に配置して使用する場合、その熱衝撃による割れの発生が懸念される。この問題を解決するため、例えば特開平8-28246号公報には、図3のように、セラミックス構造体を複数のセグメント3で構成し、それらのセグメント3間に弾性質素材のシール材などを介在させて熱衝撃を解放する技術が開示されている。

ところで、前記セグメント3間にシール材などを介在させて形成される熱衝撃解放のための領域（熱衝撃リリースゾーン）5は、熱衝撃緩和の観点からはセラミックス構造体の断面方向において幅広に設計する程好ましいが、一方、熱衝撃リリースゾーンの幅Wが広くなると、相対的に、実際に活用しようとしているセラミックス構造体の有効断面積が低下して、構造体全体としての性能や効率が低下し、更に、構造体全体としての強度も低下するという問題がある。逆に、熱衝撃リリースゾーン5の幅Wを狭く設計すると、熱衝撃を解放しきれず、熱衝撃リリースゾーン5自体やセグメント3が損傷するという問題がある。

熱衝撃リリースゾーンの幅Wは、以上のような互いに背反する因子の兼ね合いで適切な値を選ぶことが好ましいが、実際には、両者の兼ね合い所を見出すことは難しく、また、熱衝撃の大きさは、セグメント3の材質や熱衝撃リリースゾーンに介在されるシール材等の材質、更にセラミックス構造体の用途によって異なるため、仮に、熱衝撃リリースゾーンの幅Wの最適化を行ったとしても、その汎用性は極めて低いという問題があった。

本発明は、このような従来の事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、セラミックス構造体の有効断面積や構造体全体の強度を著しく低下させることなく、熱衝撃を十分に解放することが可能であり、かつセラミックス構造体の用途や材質に対する汎用性が高いセラミックス構造体を提供することにある。

発明の開示

本発明によれば、熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上である複数のセラミックス焼結体セグメントを組み合わせ、一体化してなるセラミックス構造体であって、各セグメント間に熱衝撃を解放することのできる熱衝撃リリースゾーンを設けるとともに、前記セラミックス構造体の断面方向における前記熱衝撃リリースゾーンの幅に変化を持たせたことを特徴とするセラミックス構造体、が提供される。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に係るセラミックス構造体の実施形態の一例を示す断面図である。

図2は、本発明に係るセラミックス構造体の実施形態の他の一例を示す断面図である。

図3は、複数のセグメントから構成される従来のセラミックス構造体を示す断面図である。

図4(a)～(c)は、実施例1において使用したセラミックス構造体を示す断面図である。

図5(a)～(d)は、実施例2において使用したセラミックス構造体を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のセラミックス構造体は、図3のように熱衝撃リリースゾーン5の幅W

を一樣（均一）とせず、断面方向において変化させる（幅の広い部分と狭い部分とを設ける）ようにしたものであり、これにより、セラミックス焼結体セグメントの有効断面積やセラミックス構造体全体としての強度を著しく損なうことなく、熱衝撃を十分に解放することができる。

図1は、本発明の実施形態の一例を示す断面図で、断面寸法の大きいセラミックス焼結体セグメント3aと、断面寸法の小さいセラミックス焼結体セグメント3bをランダムに配置して組み合わせ、一体化している。このような構成とした結果、セラミックス焼結体セグメント3a同士の間には、幅の狭い熱衝撃リリーフゾーン5aが形成され、セラミックス焼結体セグメント3aと3bとの間には、幅の広い熱衝撃リリーフゾーン5bが形成される。

また、図2は、本発明の実施形態の他の一例を示す断面図で、断面寸法の小さいセラミックス焼結体セグメント3bを、断面中央部に集中的に配置し、その周囲に断面寸法の大きいセラミックス焼結体セグメント3aを配置している。そして、この結果、外周付近のセラミックス焼結体セグメント3a同士の間には、最も幅の狭い熱衝撃リリーフゾーン5aが形成され、その内側のセラミックス焼結体セグメント3aと3bとの間には、より幅の広い熱衝撃リリーフゾーン5bが形成され、中央部のセラミックス焼結体セグメント3b同士の間には、最も幅の広い熱衝撃リリーフゾーン5cが形成される。

ひとつの断面において、熱衝撃リリーフゾーンの幅が広い部分と狭い部分が偏在すると、それに対応して上記強度等の諸特性も偏るので、図1の例のように両者はある程度混在していることが好ましいが、用途によっては、特に熱衝撃が集中する局所で熱衝撃リリーフゾーンの幅を広くする手法もととり得る。例えば、配管の途中にレイアウトされ、構造体の断面方向中央部に熱衝撃が集中するような場合には、図2の例のように、中央部に幅広の熱衝撃リリーフゾーンを多く設け、外周部に幅の狭い熱衝撃リリーフゾーンを多く設けるというのも好ましい実施形態である。

このような本発明の手法は、複数水準の幅の熱衝撃リリーフゾーンが存在するが故に、種々のセラミックス焼結体セグメントの材質や熱衝撃リリーフゾーンに

介在されるシール材等の材質、更にセラミックス構造体の用途に対して、逐一最適な熱衝撃リリースゾーンの幅を見極め、その幅で一様に設定する従来の手法に比較して、汎用性が高く、また、断面方向の熱衝撃の分布にも好適かつ柔軟に対応できるというメリットを有する。なお、本発明においては、セラミックス構造体の断面方向における熱衝撃リリースゾーンの幅の変化について規定しているが、後述の排ガス浄化用部品等としてガス流路に配置して用いる場合には、熱衝撃の分布は当然ガス流れ方向にも存在するので、基本的に断面方向と同じ理由にて、ガス流れ方向の変化も特徴としてよい。

本発明のセラミックス構造体を構成するセラミックス焼結体セグメントは、熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上のものである。熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 未満の比較的熱膨張が小さいセラミックス焼結体セグメントを用いて構成したセラミックス構造体では、割れ等の損傷を招くような大きな熱衝撃は生じにくいからである。本発明は、熱膨張係数が $4.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上のセラミックス焼結体セグメントを用いて構成したセラミックス構造体に適用すると、より一層効果的である。

また、セラミックス焼結体セグメントは、ムライト、アルミナ、シリコンナイトライド及びシリコンカーバイドからなる群より選ばれた1種を主結晶相とするものであることが好ましく、熱伝導率の高いシリコンカーバイドは、被熱を放熱しやすいという点で特に好ましい。

熱衝撃リリースゾーンは、セグメント間をシール材やマット等で充填して形成してもよく、また、セグメント間に空間として存在させるようにしてもよいが、後述する触媒担体等の排ガス浄化用部品として本発明の構造体を用いる場合には、排ガスの吹き抜け防止の観点からシール材やマット等を充填してある方が好ましく、更にセラミックス構造体全体の強度の観点から、セラミックス焼結体セグメント同士を接合する作用のあるシール材を充填していることが好ましい。

シール材としては、具体的には、耐熱性を有するセラミックスファイバー、セラミックス粉、セメント等を単独であるいは混合して用いることが好ましく、更に必要に応じて、有機バインダー、無機バインダー等を配合して用いることも、

接合作用が発現、向上して好ましい。

本発明では、セラミックス構造体のある断面における熱衝撃リリースゾーンの最も広い部分の幅が、最も狭い部分の幅の2倍以上であることが好ましい。2倍未満では、十分な効果（セラミックス構造体の有効断面積や構造体全体の強度を著しく損なうことなく、熱衝撃を十分に解放する）が得られない。なお、3倍以上であれば、効果が大きく、一層好ましい。

熱衝撃リリースゾーンの幅は、最も狭い部分でも0.1mm若しくは1セグメントの断面における最も長い辺（セグメントの断面が長方形であれば長い方の辺）の長さの0.5%以上であることが好ましい。それより幅が狭いと、（たとえその周囲に幅広の熱衝撃リリースゾーンが存在したとしても）熱衝撃に対して弱すぎる局所を有することになる。

逆に、熱衝撃リリースゾーンの幅は、最も広い部分でも15.0mm若しくは1セグメントの断面における最も短い辺（セグメントの断面が長方形であれば短い方の辺）の長さの50%以下であることが好ましい。それより幅が広いと、（たとえその周囲に狭い幅のリリースゾーンが存在したとしても）セラミックス構造体の有効断面積が著しく損なわれ、また、構造体全体としての強度が大幅に低減する。

本発明のセラミックス構造体の代表的な用途としては、排ガス浄化用触媒の触媒担体やディーゼルエンジンの排ガスに含まれるバティキュレートを捕集するためのフィルター（ディーゼルバティキュレートフィルター；以下、「DPF」という。）等の排ガス浄化用の部品が挙げられる。このような用途に用いる場合、セラミックス焼結体セグメントには、ハニカム構造を成す多孔質のセラミックス焼結体を使用し、これを複数組み合わせて一体化することにより所望のハニカム構造体とする。ここで、「ハニカム構造」とは、隔壁により仕切られた多数の貫通孔（セル）を有する構造を意味する。

なお、セラミックス構造体が排ガス浄化用触媒の触媒担体やDPFとして使用されるハニカム構造体である場合において、その断面方向に熱衝撃分布が発生する原因としては以下のようなものが挙げられる。

①排ガス流速が、通常、断面方向に分布を有するので、排ガス熱のみでもハニカム構造体の断面方向に温度分布を与える。

②更に、触媒担体として用いる場合には、分布を持って流入する排ガス中の成分が、燃焼をはじめとする化学変化を起こすため、温度分布が増幅する。

③DPFとして使用され、内部の隔壁上に堆積したパーティキュレートのあるタイミングにて燃焼処理（再生）するシステムの場合には、排ガス流の分布に応じて堆積するパーティキュレートの量にも分布が生じ、パーティキュレートの量が多い部分は、当然、燃焼処理時の発熱も大きくなる。

本発明の構造体を排ガス浄化用触媒の触媒担体として使用する場合には、ハニカム構造を成す多孔質のセラミックス焼結体セグメントに触媒成分を担持した後、各セグメントを組み合わせるようにしてもよく（この場合、触媒成分は多孔質のセラミックス焼結体セグメントのみに担持される。）、また、多孔質のセラミックス焼結体セグメントを組み合わせた後に触媒成分を担持してもよい（この場合、触媒成分は多孔質のセラミックス焼結体セグメントの他、セグメント間に充填材を介在させて熱衝撃リリースゾーンを形成しているときは、その充填材にも担持される。）。

また、本発明の構造体を、DPFに用いようとする場合には、ハニカム構造を成す個々のセラミックス焼結体セグメントは、その端面が市松模様状を呈するように、隣接する貫通孔（セル）を互いに反対側となる一方の端部で目封じしておく。

このようなセグメントから構成される構造体の一端面よりディーゼルエンジンの排ガスを通気させると、排ガスは、当該一端面側の端部が封じられていない貫通孔より構造体内部に流入し、多孔質の隔壁を通過して、構造体の他端面側の端部が封じられていない他の貫通孔に入る。そして、この隔壁を通過する際に排ガス中のパーティキュレートが隔壁に捕捉され、パーティキュレートを除去された浄化後の排ガスが構造体の他端面より排出される。

なお、捕捉されたパーティキュレートが隔壁上に堆積してくると、目詰まりを起こしてフィルターとしての機能が低下するので、定期的にヒーター等の加熱手段

で構造体を加熱してパティキュレートを燃焼除去し、フィルター機能を再生させるようにするが、この再生時のパティキュレートの燃焼を促進するために、構造体に触媒成分を担持させてもよい。

セラミックス焼結体セグメントがハニカム構造を成す場合、そのセル密度は6～1500セル/平方インチ(0.9～233セル/cm²)が好ましく、50～400セル/平方インチ(7.8～62セル/cm²)が更に好ましい。セル密度が6セル/平方インチ(0.9セル/cm²)未満になると、ハニカム構造体としての強度及び有効GSA(幾何学的表面積)が不足し、1500セル/平方インチ(233セル/cm²)を超えると、ガスが流れる場合の圧力損失が大きくなる。

また、セラミックス焼結体セグメントがハニカム構造を成す場合、その隔壁の厚さは、50～2000μmが好ましく、200～800μmが更に好ましい。隔壁の厚さが50μm未満になると、ハニカム構造体としての強度が不足し、2000μmを超えると、有効GSAが低下するとともに、ガスが流れる場合の圧力損失が大きくなる。

以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

寸法の異なる2種類のアルミナ製ハニカムセグメント(Aタイプ:50mm□×50mm¹、Bタイプ:48mm□×50mm¹)を用い、これらを図4(a)～(c)に示すように3×3個配置して組み合わせ、接合材により一体化して構造体a～cを得た。図中のA、Bはハニカムセグメントのタイプを表している。

図に示すように、構造体aは全てAタイプのハニカムセグメントで構成したものであり、構造体bはAタイプのハニカムセグメント6個とBタイプのハニカムセグメント3個とをランダムに配置して構成したものであり、構造体cは全てBタイプのハニカムセグメントで構成したものである。また、各構造体において、Aタイプのハニカムセグメント同士の間形成される熱衝撃リリースゾーンの幅

W_1 は0.2mm、AタイプのハニカムセグメントとBタイプのハニカムセグメントとの間に形成される熱衝撃リリースゾーンの幅 W_2 は1.2mm、Bタイプのハニカムセグメント同士の間形成される熱衝撃リリースゾーンの幅 W_3 は2.2mmとし、更に各構造体の側面外周にも接合材を0.2mm厚（Bタイプの外側は1.2mm厚）となるように塗布し、各構造体の何れも外寸が150.8mm□に揃うようにした。なお、接合したものとは別途に、ハニカムセグメントから試料を切り出し、ガス流れ方向の熱膨張係数を測定したところ、 $8.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。

これらの構造体a～cに対し耐熱衝撃性試験を行った。試験は、それぞれ700℃、900℃に加熱された電気炉中に各構造体を挿入して30分間保持し、その後室温にて急冷するという操作を1サイクルとして、これを30サイクル繰り返した後、目視にてクラックの有無を観察するという方法で行った。その結果を、構造体のハニカム部有効断面積総和とともに表1に示す。

表1

構造体	ハニカム部有効断面積総和(cm^2)	耐熱衝撃性	
		室温 \rightleftharpoons 700℃	室温 \rightleftharpoons 900℃
a	225	○	×
b	219	○	○
c	207	○	○

*：ハニカム及び接合材にクラック発生

表1に示すとおり、本発明の実施例に係る構造体は、ハニカム部有効断面積の損失が少なく、かつ良好な耐熱衝撃性を示した。

(実施例2)

寸法の異なる2種類のシリコンカーバイド製ハニカム(A'タイプ:30mm□×200mm¹、B'タイプ:26mm□×200mm¹。シリコンカーバイド粉を主成分とする目封じ材を用い、各々端面が市松模様状となるように、隣接する貫通孔を互いに反対側となる一方の端部で目封じしてある。)を用い、これらを図5(a)~(d)に示すように5×5個配置して組み合わせ、接合材により一体化して構造体d~gを得た。図中のA'、B'はハニカムセグメントのタイプを表している。

図に示すように、構造体dは全てA'タイプのハニカムセグメントで構成したものであり、構造体eはA'タイプのハニカムセグメント20個とB'タイプのハニカムセグメント5個とをランダムに配置して構成したものであり、構造体fはB'タイプのハニカムセグメント5個を中央部に集中的に配置し、その周囲にA'タイプのハニカムセグメント20個を配置して構成したものであり、構造体gは全てB'タイプのハニカムセグメントで構成したものである。また、各構造体において、A'タイプのハニカムセグメント同士の間形成される熱衝撃リリースゾーンの幅 W_4 は0.3mm、A'タイプのハニカムセグメントとB'タイプのハニカムセグメントとの間形成される熱衝撃リリースゾーンの幅 W_5 は2.3mm、B'タイプのハニカムセグメント同士の間形成される熱衝撃リリースゾーンの幅 W_6 は4.3mmとし、更に各構造体の側面外周にも接合材を0.3mm厚(B'タイプの外側は2.3mm厚)となるように塗布し、各構造体の何れも外寸が151.8mm□に揃うようにした。なお、接合したものは別途に、ハニカムセグメントから試料を切り出し、ガス流れ方向の熱膨張係数を測定したところ、 $4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。

これらの構造体を缶体にケーシングした。缶体は、構造体の側面外周を覆うとともに、その前後は、構造体側面外周の形状から直径60mmの管形状に連続的に変化しており、以降に記す耐熱衝撃性試験で使用するストージェネレーターに

取り付けることが可能な形態とした。なお、構造体gについてはケーシングの時点で接合部から破損したため、耐熱衝撃性試験には供しなかった。

こうしてケーシングした構造体d～fに対し耐熱衝撃性試験を行った。試験は、まず、構造体d～fを各々スートジェネレーターに取り付けて、内部にスート（パティキュレート）を35g堆積させた。次に、60.0℃に予熱したエアーを導入することによって、堆積スートを燃焼させた。この時、構造体の前端面より170mm（後端面より30mm）の位置で、各ハニカムセグメントの中心近傍の後端面側が目封じされたセル（スートが堆積しているセル）に、熱電対を取り付けて測温したところ、構造体d～fの何れも中央のハニカムセグメントが最も温度が上昇し、1400℃に到達した。試験後、構造体d～fの外観を観察したところ、構造体dについては接合部とハニカムセグメントの双方にクラックの発生が認められた。この試験結果を表2に示す。

表2

構造体	ハニカム部有効 断面積総和(cm ²)	耐熱衝撃性	強度
d	225	× ^{*1}	○
e	214	○	○
f	214	○	○
g	169	—	× ^{*2}

*1：ハニカム及び接合材にクラック発生

*2：ケーシング時点で破損

表2に示すとおり、本発明の実施例に係る構造体e、fは、ハニカム部有効断面積の損失が少なく、ケーシングに耐える強度を維持し、かつ良好な耐熱衝撃性を示した。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明のセラミックス構造体は、構造体の有効断面積や構造体全体の強度を著しく低下させることなく、熱衝撃を十分に解放することが可能であり、また、様々な用途や材質に対応可能な高い汎用性を有する。

請 求 の 範 囲

1. 熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上である複数のセラミックス焼結体セグメントを組み合わせ、一体化してなるセラミックス構造体であって、

各セグメント間に熱衝撃を解放することのできる熱衝撃リリースゾーンを設けるとともに、前記セラミックス構造体の断面方向における前記熱衝撃リリースゾーンの幅に変化を持たせたことを特徴とするセラミックス構造体。

2. 前記セラミックス焼結体セグメントの熱膨張係数が $4.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上である請求項1記載のセラミックス構造体。

3. 前記セラミックス焼結体セグメントが、ムライト、アルミナ、シリコンナイトライド及びシリコンカーバイドからなる群より選ばれた1種を主結晶相とする請求項1記載のセラミックス構造体。

4. 前記熱衝撃リリースゾーンが、前記セラミックス焼結体セグメント同士を接合する作用のあるシール材を、前記セラミックス焼結体セグメント間に充填して形成したものである請求項1記載のセラミックス構造体。

5. 前記セラミックス構造体のある断面における前記熱衝撃リリースゾーンの最も広い部分の幅が、最も狭い部分の幅の2倍以上である請求項1記載のセラミックス構造体。

6. 前記熱衝撃リリースゾーンの幅が、0.1～15.0mmの範囲にある請求項1記載のセラミックス構造体。

7. 前記セラミックス焼結体セグメントが、ハニカム構造を成す多孔質のセラミックス焼結体である請求項1記載のセラミックス構造体。

8. 排ガス浄化用の部品として使用される請求項7記載のセラミックス構造体。

9. 排ガス浄化用触媒の触媒担体として使用される請求項7記載のセラミックス構造体。

10. ディーゼルエンジンの排ガスに含まれるパティキュレートを捕集するためのフィルターとして使用される請求項7記載のセラミックス構造体。

11. 触媒成分が担持された請求項10記載のセラミックス構造体。

図1

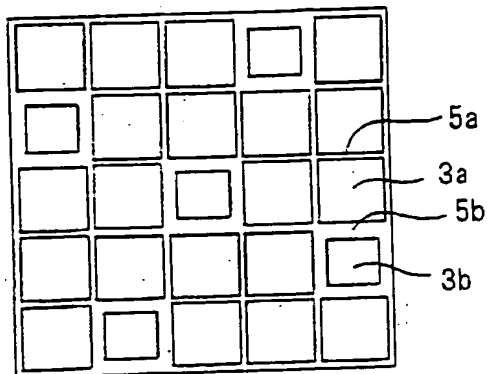


図2

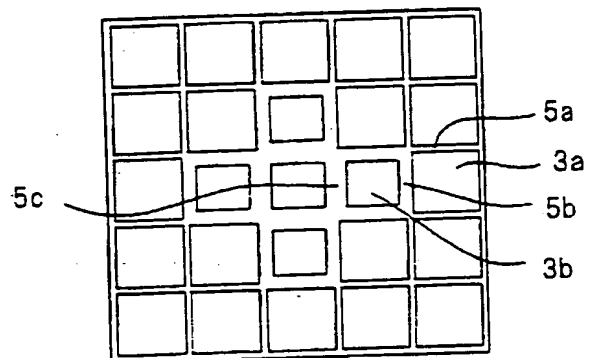


図3

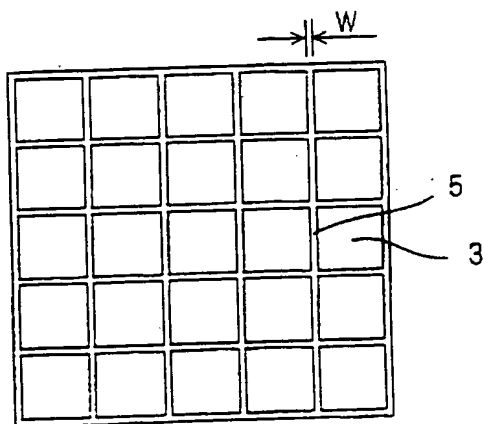
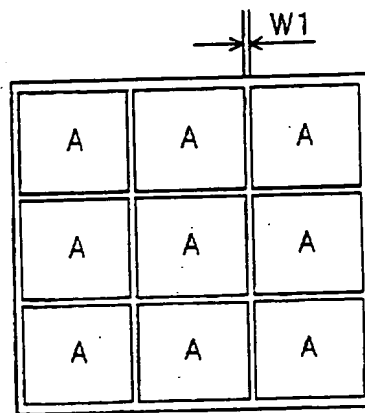
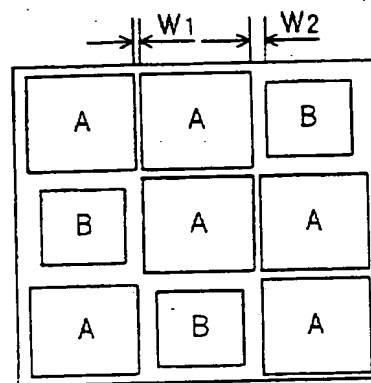


図4(a)



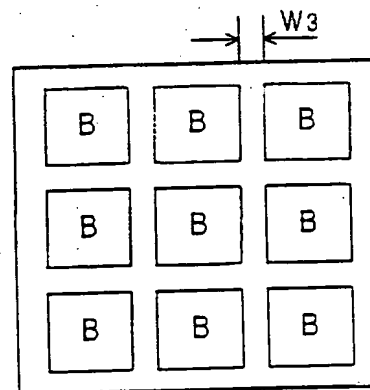
構造体a

図4(b)



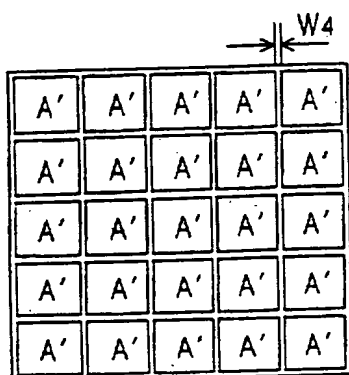
構造体b

図4(c)



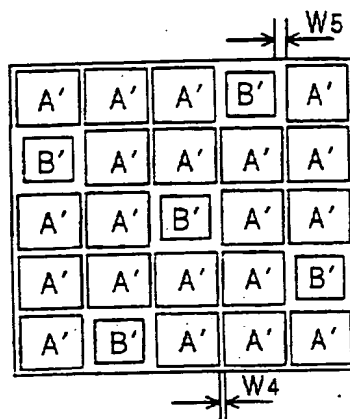
構造体c

図5(a)



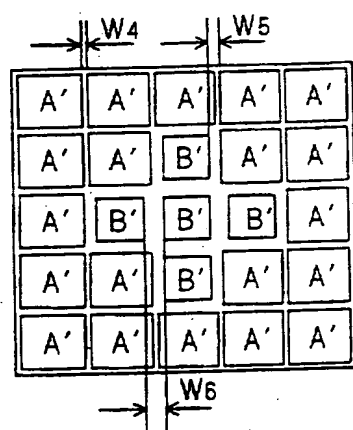
構造体 d

図5(b)



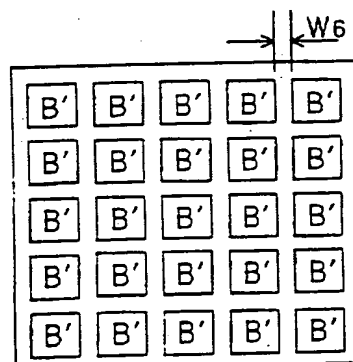
構造体 e

図5(c)



構造体 f

図5(d)



構造体 g

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP01/00277

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C04B37/00, F01N3/28, 301, B01D53/94, B01J35/04, 301, B01D46/00, 302, B01D39/20, B01D53/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B37/00, F01N3/28, 301, B01D53/94, B01J35/04, 301, B01D46/00, 302, B01D39/20, B01D53/86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	EP, 1060784, A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 20 December, 2000 (20.12.00), Full text; drawings & JP, 2000-354746, A Full text; drawings	1-11
A	EP, 361883, B1 (NGK INSULATIONS, Ltd.), 03 February, 1993 (03.02.93), Full text; drawings & US, 4953627, A & JP, 2-093297, A Full text; drawings	1-11
A	EP, 816065, A1 (IBIDEN CO, LTD.), 07 January, 1998 (07.01.98), Full text & WO, 97/25203, A1 & US, 5914187, A & JP, 3-121497, A Full text; drawings	1-11
A	JP, 62-094307, A (Babcock-Hitachi K.K.), 30 April, 1987 (30.04.87), Full text; drawings (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
04 April, 2001 (04.04.01)

Date of mailing of the international search report
17 April, 2001 (17.04.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00277

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-130069, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 01 May, 1992 (01.05.92), Full text; drawings (Family: none)	1-11
A	JP, 11-114338, A (NGK INSULATORS, LTD.), 27 April, 1999 (27.04.99), Full text; drawings (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C04B37/00, F01N3/28, 301, B01D53/94, B01J35/04, 301, B01D46/00, 302, B01D39/20, B01D53/86

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C04B37/00, F01N3/28, 301, B01D53/94, B01J35/04, 301, B01D46/00, 302, B01D39/20, B01D53/86

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	EP, 1060784, A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 20. 12月. 2000 (20. 12. 00)、全文及び図面 & JP, 2000-354746, A、全文及び図面	1-11
A	EP, 361883, B1 (NGK INSULATIONS, Ltd.) 3. 2月. 1993 (03. 02. 93)、全文及び図面 & US, 4953627, A & JP, 2-093297, A、全文及び図面	1-11
A	EP, 816065, A1 (IBIDEN CO, LTD.) 7. 1月. 1998 (07. 01. 98)、全文 & WO, 97/25203, A1	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 04. 01

国際調査報告の発送日

17.04.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

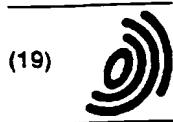
近野 光知

4T

9260

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	&US, 5914187, A &JP, 3-121497, A 全 文及び図面	
A	JP, 62-094307, A (パブコック日立株式会社)、3 0. 4月. 1987 (30. 04. 87)、全文及び図面 (ファミ リーなし)	1-11
A	JP, 4-130069, A (松下電器産業株式会社)、1. 5 月. 1992 (01. 05. 92)、全文及び図面 (ファミリーな し)	1-11
A	JP, 11-114338, A (日本碍子株式会社)、27. 4 月. 1999 (27. 04. 99)、全文及び図面 (ファミリーな し)	1-11



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 1 174 399 A1

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**
published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:
23.01.2002 Bulletin 2002/04

(21) Application number: 01901403.4

(22) Date of filing: 18.01.2001

(51) Int Cl.7: **C04B 37/00**, F01N 3/28,
B01D 53/94, B01J 35/04,
B01D 46/00, B01D 39/20,
B01D 53/86

(86) International application number:
PCT/JP01/00277

(87) International publication number:
WO 01/53232 (26.07.2001 Gazette 2001/30)

(84) Designated Contracting States:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Designated Extension States:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priority: 24.01.2000 JP 2000014834

(71) Applicant: **NGK INSULATORS, LTD.**
Nagoya-City, Aichi Prefecture 467-8530 (JP)

(72) Inventors:
• **NODA, Naomi** c/o NGK INSULATORS, LTD.
Nagoya-city, Aichi 467-8530 (JP)
• **YAMAMOTO, Yoshinori**
c/o NGK INSULATORS, LTD.
Nagoya-city, Aichi 467-8530 (JP)
• **HARADA, Takashi** c/o NGK INSULATORS, LTD.
Nagoya-city, Aichi 467-8530 (JP)

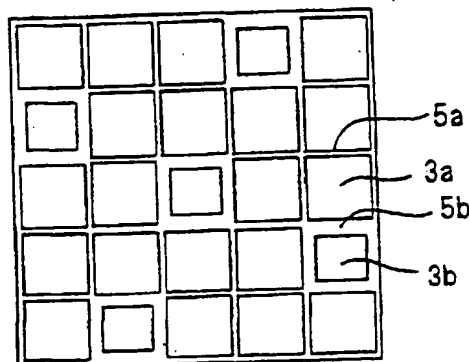
(74) Representative: **Paget, Hugh Charles Edward et al**
MEWBURN ELLIS York House 23 Kingsway
London WC2B 6HP (GB)

(54) **CERAMIC STRUCTURE**

(57) A ceramic structure obtained by combining a plurality of sintered ceramic material segments (3a, 3b) having a thermal expansion coefficient of $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ or more and integrating them, in which ceramic structure thermal impact-relieving zones (5a, 5b) capable of releasing the thermal impact applied are provided between the segments (3a, 3b) and the widths of the thermal

impact-relieving zones (5a, 5b) in the sectional direction of the ceramic structure are various. This ceramic structure is capable of sufficiently release the thermal impact applied, without significantly reducing the effective sectional area of the structure or the overall strength of the structure, and can have the universality capable of coping with various applications and various materials.

FIG. 1



EP 1 174 399 A1

Description

Technical Field

[0001] The present invention relates to a ceramic structure obtained by combining to integrate a plurality of sintered ceramic material segments.

Background Art

[0002] When a ceramic structure of large thermal expansion is disposed and used in a site such as an exhaust gas passage that undergoes thermal impact, it is feared that cracks may be formed by the thermal impact. In order to solve this problem, there is disclosed in, for example, JP-A-8-28246, a technique of, as shown in Fig. 3, constituting a ceramic structure with a plurality of segments 3 and interposing an elastic sealing material or the like between the segments 3 to release the thermal impact received.

[0003] The thermal impact-relieving zones 5 formed by interposing the sealing agent or the like between the segments 3 are preferred to be as wide as possible in the sectional direction of the ceramic structure, from the standpoint of thermal impact relief. However, as the width W of the thermal impact-relieving zones is larger, the effective sectional area of the ceramic structure used for intended purpose is smaller correspondingly, resulting in reductions in the overall properties and efficiency of the structure and further in the overall strength of the structure. Meanwhile, when the width W of the thermal impact-relieving zones 5 is designed at a small level, the thermal impact received is difficult to release sufficiently and the thermal impact-relieving zones 5 themselves or the segments 3 are impaired.

[0004] The width W of the thermal impact-relieving zones is set preferably at an appropriate level so as to balance the above-mentioned parameters contradictory to each other. Balancing the two parameters actually, however, is difficult and the level of the thermal impact received differs depending upon the material of the segments 3, the material of the sealing agent or the like interposed between the thermal impact-relieving zones, and the application of the ceramic structure; therefore, there has been a problem that even if the width W of the thermal impact-relieving zones has been optimized, its practical applicability is very low.

[0005] The present invention has been completed in view of the above-mentioned situation, and aims at providing a ceramic structure which can release the received thermal impact sufficiently without significantly reducing the effective sectional area of the ceramic structure and the overall strength of the structure and which is abound in the universality in materials and applications as a ceramic structure.

Disclosure of the Invention

[0006] According to the present invention, there is provided a ceramic structure obtained by combining a plurality of sintered ceramic material segments having a thermal expansion coefficient of $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ or more and integrating them, characterized in that ceramic structure thermal impact-relieving zones capable of releasing the thermal impact applied are provided between the segments, and that the thermal impact-relieving zones in the sectional direction of the ceramic structure have the diversity in the width.

Brief Description of the Drawings

[0007]

Fig. 1 is a sectional view showing an embodiment of the ceramic structure according to the present invention.
 Fig. 2 is a sectional view showing other embodiment of the ceramic structure according to the present invention.
 Fig. 3 is a sectional view showing a conventional ceramic structure used in Example 1.
 Figs. 4(a) to 4(c) are sectional views showing the ceramic structures used in Example 2.
 Figs. 5(a) to 5(d) are sectional views showing the ceramic structures used in Example 2.

Best Mode for Carrying Out the Invention

[0008] In the ceramic structure of the present invention, the width W of thermal impact-relieving zones 5 is not uniform as shown in Fig. 3 and is diversified in the sectional direction (the zones 5 have large and small widths); thereby, the thermal impact received can be released sufficiently without significantly impairing the effective sectional area of the 5 sintered ceramic material segments and the overall strength of the ceramic structure.

[0009] Fig. 1 is a sectional view showing an embodiment of the ceramic structure of the present invention, wherein sintered ceramic material segments 3a of large sectional dimension and 0 sintered ceramic material segments 3b of

small sectional dimension are arranged at random and integrated. Owing to such constitution, thermal impact-relieving zones 5a of small width are formed between sintered ceramic material segments 3a and thermal impact-relieving zones 5b of large width are formed between sintered ceramic material segments 3a and 3b.

[0010] Fig. 2 is a sectional view showing other embodiment of the ceramic structure of the present invention, wherein sintered ceramic material segments 3b of small sectional dimension are converged at the sectional center of the ceramic structure and sintered ceramic material segments 3a of large sectional dimension are arranged so as to surround the segments 3b. As a result, between the sintered ceramic material segments 3a at the outermost part of the section are formed thermal impact-relieving zones 5a of smallest width; between the sintered ceramic material segments 3a and 3b present inside the above outermost segments 3a are formed thermal impact-relieving zones 5b of larger width; and between the sintered ceramic material segments 3b at the center of the section are formed thermal impact-relieving zones 5c of largest width.

[0011] When, in one section of a ceramic structure, there are located in the localized state thermal impact-relieving zones of large width and thermal impact-relieving zones of small width, the properties (e.g. strength) of the ceramic structure are non-uniform correspondingly; therefore, it is preferred that the zones of large width and the zones of small width are present in a somewhat mixed state, as shown in Fig. 1. Depending upon the application of the ceramic structure, one may adopt such a technique that the width of thermal impact-relieving zones be larger at a very site where thermal impact converges. For example, when a ceramic structure is laid out in the middle of a pipe and thermal impact converges at the center of the section of the structure, it is also preferred to form many thermal impact-relieving zones of large width at the sectional center and many thermal impact-relieving zones of small width at the outer part of the section, as shown in Fig. 2.

[0012] Such a ceramic structure of the present invention contains thermal impact-relieving zones having a plurality of widths and, therefore, has a high universality in the applicability and can appropriately deal with the distribution of thermal impact in the sectional direction, as compared with conventional ceramic structures wherein an optimum width of thermal impact-relieving zones is determined for the material used for sintered ceramic material segments, the material used for sealing agent or the like, interposed between thermal impact-relieving zones and the intended application of ceramic structure and wherein the thermal impact-relieving zones are uniformly combined (integrated) at that determined width. In the present ceramic structure, the diversity in the widths of thermal impact-relieving zones is specified in the sectional direction. When the present ceramic structure is used in an exhaust gas passage as, for example, a part for exhaust gas purification, as mentioned later, the distribution of thermal impact exists in the direction of gas flow as well; therefore, one may employ as a feature the diversity in the widths of thermal impact-relieving zones in the direction of gas flow, fundamentally based on the same reason for the case of the sectional direction.

[0013] The sintered ceramic material segments constituting the ceramic structure of the present invention has a thermal expansion coefficient of $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ or more. The reason therefor is that large thermal impact such as to cause a damage (e.g. cracks) occurs hardly in a ceramic structure constituted by sintered ceramic material segments having a relatively small thermal expansion coefficient of less than $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. The present ceramic structure is more effective when it is constituted by sintered ceramic materials segments having a thermal expansion coefficient of $4.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ or more.

[0014] The sintered ceramic material segments preferably contain, as the main crystalline phase, one kind selected from the group consisting of mullite, alumina, silicon nitride and silicon carbide. Silicon carbide of high thermal conductivity is particularly preferred because it releases the received heat easily.

[0015] The thermal impact-relieving zones can be formed by filling the gaps between the segments with a sealing agent, a mat or the like, or by leaving the gaps as unfilled spaces. However, when the present ceramic structure is used as a part for exhaust gas purification (e.g. a carrier for catalyst) as mentioned later, the gaps between the segments are preferably filled with a sealing agent, a mat or the like for prevention of blow-through of exhaust gas and more preferably with a sealing agent capable of bonding the sintered ceramic material segments with each other because the resulting ceramic structure can further have a higher strength.

[0016] As the sealing agent, there are specifically preferred a ceramic fiber having heat resistance, a ceramic powder, a cement, etc. They can be used singly or in admixture of two or more kinds. As necessary, an organic binder, an inorganic binder or the like may also be used preferably because they can express the bonding action to improve bonding further.

[0017] In the present ceramic structure, in a certain section, the maximum width of thermal impact-relieving zones is preferably 2 times or more the minimum width of thermal impact-relieving zones. When the maximum width is less than 2 times the minimum width, it is impossible to obtain a sufficient effect, that is, release the received thermal impact sufficiently without significantly impairing the effective sectional area of ceramic structure or the overall strength of the structure. A maximum width of 3 times or more gives a higher effect and is more preferable.

[0018] The minimum width of thermal impact-relieving zones is preferably 0.1 mm or more, or 0.5% or more of the length of the longest side of segment section (the longer side when the segment section is rectangular). When the minimum width is smaller than that, the ceramic structure has a portion(s) too weak to the received impact [even when

thermal impact-relieving zones of larger widths exist around such a portion(s)).

[0019] The maximum width of thermal impact-relieving zones is preferably 15.0 mm or less, or 50% or less of the length of the shortest side of segment section (the shorter side when the segment section is rectangular). When the maximum width is larger than that, (even when thermal impact-relieving zones of smaller widths exist around the maximum width), the effective sectional area of ceramic structure is significantly reduced and the overall strength of the O structure is significantly decreased.

[0020] As representative applications of the ceramic structure of the present invention, there are mentioned parts for exhaust gas purification such as carrier for catalyst for exhaust gas purification, filter for capturing the particulates contained in diesel engine exhaust gas, i.e. diesel particulate filter (hereinafter referred to as DPF), and the like. In producing a ceramic structure of the present invention for use in such applications, there is used, as the sintered ceramic materials segments, a sintered porous ceramic material having a honeycomb structure, and a plurality of such segments are combined into an integral body to obtain a desired honeycomb structure. Here, "honeycomb structure" refers to a structure having a large number of through-holes (cells) divided by partition walls.

[0021] When the ceramic structure is a honeycomb structure used as a carrier for catalyst for exhaust gas purification or as a DPF, a distribution of thermal impact appears in the sectional direction. As the reasons therefor, the followings are mentioned.

(1) The speed of exhaust gas has, in general, a distribution in the sectional direction of the honeycomb structure. Therefore, the heat of exhaust gas generates a temperature distribution in the sectional direction of the honeycomb structure.

(2) When the honeycomb structure is used as a carrier for catalyst, the components of the exhaust gas entering the honeycomb structure give rise to various reactions including combustion, whereby the above-mentioned temperature distribution in the sectional direction is magnified.

(3) When the honeycomb structure is used as a DPF and the particulates deposited on the partition walls of the honeycomb structure are fired at a certain timing for reactivation of the DPF, the amount of the particulates deposited has a distribution correspondingly to the distribution of the speed of exhaust gas. The portion of larger particulate amount, of the honeycomb structure naturally generates a larger heat in the firing conducted for reactivation.

[0022] When the ceramic structure of the present invention is used as a carrier for catalyst for exhaust gas purification, it is possible that a catalyst component is loaded on individual porous sintered ceramic material segments of honeycomb structure and then the loaded individual segments are combined (in this case, the catalyst component is loaded only on the porous sintered ceramic material segments), or, it is possible that individual porous sintered ceramic material segments are combined and then a catalyst component is loaded on the combined segments (in this case, the catalyst component is loaded on the porous sintered ceramic materials segments and, when a filler is interposed between the segments for formation of thermal impact-relieving zones, on the filler as well).

[0023] When the ceramic structure of the present invention is used as a DPF, each of adjacent through-holes (cells) of sintered ceramic material segment is blocked alternately at one end opposite to each other so that the two end surfaces of each segment show a checkered pattern as a result of the above blocking.

[0024] When a diesel engine exhaust gas is passed through a ceramic structure having such segments from its one end, the exhaust gas enters the structure from the unblocked through-holes of the end, passes through the porous partition walls of each segment, and enters the through-holes blocked at the end but unblocked at other end. At the time of this passing through the partition walls, the particulates in the exhaust gas are captured by the partition walls and the particulates-removed exhaust gas after purification is discharged from the other end of the ceramic structure.

[0025] As the deposition of particulates on the partition walls proceeds, the partition walls give rise to plugging and reduce their function as a filter. Therefore, it is conducted to heat the ceramic structure periodically by means of heater or the like to fire and remove the deposited particulates and recover the filtering function of the partition walls. In order to promote the firing of the deposited particulates during recovery, the ceramic structure may have a catalyst component loaded thereon.

[0026] When the sintered ceramic material segments are a honeycomb structure, the cell density thereof is preferably 6 to 1,500 cells/in.² (0.9 to 233 cells/cm²), more preferably 50 to 400 cells/in.² (7.8 to 62 cells/cm²). When the cell density is less than 6 cells/in.² (0.9 cells/cm²), the honeycomb structure is insufficient in strength and effective GSA (geometrical surface area); when the cell density is more than 1,500 cells/in.² (233 cells/cm²), the honeycomb structure comes to have show an increased pressure loss when a gas passes through the structure.

[0027] When the sintered ceramic material segments have a honeycomb structure, the thickness of the partition walls is preferably 50 to 2,000 μ m, more preferably 200 to 800 μ m. When the thickness of the partition walls is less than 50 μ m, the honeycomb structure is insufficient in strength; when the thickness of the partition walls is more than 2,000 μ m, the honeycomb structure is low in effective GSA and the honeycomb structure comes to show an increased pressure loss when a gas passes through the structure.

[0028] The present invention is described in more detail below, referring to Examples. However, the present invention is in no way restricted to these Examples.

(Example 1)

[0029] Two kinds of alumina-made honeycomb segments different in dimension [type A: 50 mm□ x 50 mm^L, type B: 48 mm□ x 50 mm^L] were combined by 3x3 = 9 segments as shown in Figs. 4(a) to 4(c), and then integrated using a bonding agent to obtain structures a to c. In the figures, A and B show the types of honeycomb segments used.

[0030] As shown in the figures, the structure a was constituted by honeycomb segments of type A alone; the structure b was constituted by 6 honeycomb segments of type A and 3 honeycomb segments of type B; and the structure c was constituted by honeycomb segments of type B alone. In each structure, the width W_1 of each thermal impact-relieving zone formed between honeycomb segments of type A was 0.2 mm; the width W_2 of each thermal impact-relieving zone formed between honeycomb segment of type A and honeycomb segment of type B was 1.2 mm; and the width W_3 of each thermal impact-relieving zone formed between honeycomb segments of type B was 2.2 mm. The bonding agent was coated also on the sides of each structure in a thickness of 0.2 mm (1.2 mm in the case of the type B), whereby each structure was allowed to have an outer dimension of 150.8 mm□. Each one sample was cut out from the type A and type B honeycomb segments per se and measured for thermal expansion coefficient in gas flow direction, which was $8.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

[0031] The structures a to c were subjected to a thermal impact resistance test. The test was conducted as follows. Each structure was inserted into an electric furnace heated at 700°C or 900°C, kept therein for 30 minutes, then cooled quickly at room temperature; this operation (one cycle) was repeated 30 times (30 cycles); then, the resulting structure was visually observed for cracks. The results are shown in Table 1, together with the total effective sectional area of honeycomb portion of structure.

Table 1

Structure	Total effective sectional area of honeycomb portion (cm ²)	Thermal impact resistance	
		Room temp. ⇄ 700°C	Room temp. ⇄ 700°C
a	225	○	X*
b	219	○	○
c	207	○	○

*: Cracks appeared in the honeycomb and the bonding agent.

[0032] As shown in Table 1, the structure b according to an embodiment of the present invention was low in loss of effective sectional area of honeycomb portion and showed good thermal impact resistance.

(Example 2)

[0033] Two kinds of silicon carbide-made honeycomb segments different in dimension (type A': 30 mm□ x 200 mm^L; type B': 26 mm□ x 200 mm^L; in each honeycomb segment, each of adjacent through-holes was blocked alternately at one end opposite to each other by using a sealing agent composed mainly of a silicon carbide powder, in such a manner that each end surface of the segments showed a checkered pattern.) were combined by 5x5 = 25 segments as shown in Figs. 5(a) to 5(d), and then integrated using a bonding agent to obtain structures d to g. In the figures, A' and B' show the types of honeycomb segments used.

[0034] As shown in the figures, the structure d was constituted by honeycomb segments of type A' alone; the structure e was constituted by randomly arranging 20 honeycomb segments of type A' and 5 honeycomb segments of type B'; the structure f was constituted by arranging 5 honeycomb segments of type B' centrally and arranging 20 honeycomb segments of type A' so as to surround the honeycomb segments of type B'; and the structure g was constituted by honeycomb segments of type B' alone. In each structure, the width W_4 of each thermal impact-relieving zone formed between honeycomb segments of type A' was 0.3 mm; the width W_5 of each thermal impact-relieving zone formed between honeycomb segment of type A' and honeycomb segment of type B' was 2.3 mm; and the width W_6 of each thermal impact-relieving zone formed between segments of type B' was 4.3 mm. The bonding agent was coated also on the sides of each structure in a thickness of 0.3 mm (2.3 mm in the case of type B') whereby each structure was allowed to have an outer dimension of 151.8 mm□. Each one sample was cut out from the type A' and type B' honeycomb segments per se and measured for thermal expansion coefficient in gas flow direction, which was $4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

[0035] Each of the above structures was encased into a can. The can covered the sides of each structure; its sectional shape was such that the portion covering the structure was square and the two ends were tubular (60 mm in diameter), that is, the square portion in the middle changed continuously to tubular front and back ends, whereby the can was fittable to a soot generator used in a thermal impact resistance test described later. Incidentally, the structure g was not subjected to the thermal impact resistance test because it fractured from the bonded portion at the time of accommodation in can.

[0036] Each of the structures d to f was subjected to a thermal impact resistance test. In the test, first, each of the structures d to f was fitted to a soot generator and soot (particulates) was deposited by 35 g inside the structure. Then, air preheated to 600°C was introduced to fire the deposited soot. At this time, a thermocouple was fitted, for temperature measurement, to the cells (soot-deposited cells) which were in the center or its vicinity of each honeycomb segment and blocked at the back ends, at the cell position of 170 mm from the front end of structure (30 mm from the back end of structure); as a result, in any of the structures d to f, the central honeycomb segment showed the highest temperature increase and reached 1,400°C. After the test, the appearances of the structures d to f were observed; as a result, the structure d showed cracks in its bonded portion and honeycomb segment. The results are shown in Table 2.

Table 2

Structure	Total effective sectional area of honeycomb portion (cm ²)	Thermal impact resistance	Strength
d	225	X*1	○
e	214	○	○
f	214	○	○
g	169	-	X*2

*1: Cracks appeared in the honeycomb and the bonding agent.

*2: Fractured at the time of encasing into can.

[0037] As shown in Table 2, the structures e and f (which were embodiments of the present invention) were low in loss of effective sectional area of honeycomb portion, maintained a strength resistant to encasing in the can, and showed good thermal impact resistance.

Industrial Applicability

[0038] As stated above, the ceramic structure of the present invention can release the received thermal impact sufficiently without significantly reducing the effective sectional area of structure or the overall structure of structure, and can have the universality capable of coping with various applications and various materials.

Claims

1. A ceramic structure obtained by combining a plurality of sintered ceramic material segments having a thermal expansion coefficient of $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ or more and integrating them, in which ceramic structure thermal impact-relieving zones capable of releasing the thermal impact applied are provided between the segments and the widths of the thermal impact-relieving zones in the sectional direction of the ceramic structure are various.
2. A ceramic structure according to Claim 1, wherein the thermal expansion coefficient of the sintered ceramic material segments is $4.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ or more.
3. A ceramic structure according to Claim 1, wherein the sintered ceramic material segments contain, as the main crystalline phase, one kind selected from the group consisting of mullite, alumina, silicon nitride and silicon carbide.
4. A ceramic structure according to Claim 1, wherein the thermal impact-relieving zones are formed by filling a sealing agent capable of bonding the sintered ceramic material segments with each other, between the sintered ceramic material segments.
5. A ceramic structure according to Claim 1, wherein in a certain section of the ceramic structure, the maximum width of the thermal impact-relieving zones is at least two times the minimum width of the thermal impact-relieving zones.

6. A ceramic structure according to Claim 1, wherein the widths of the thermal impact relieving-zones are in a range of 0.1 to 15.0 mm.
7. A ceramic structure according to Claim 1, wherein the sintered ceramic material segments are made of a porous sintered ceramic material having a honeycomb structure.
8. A ceramic structure according to Claim 7, which is used as a part for exhaust gas purification.
9. A ceramic structure according to Claim 7, which is used as a carrier for catalyst for exhaust gas purification.
10. A ceramic structure according to Claim 7, which is used as a filter for capturing the particulates contained in an exhaust gas of diesel engine.
11. A ceramic structure according to Claim 10, which has a catalyst component loaded thereon.

FIG. 1

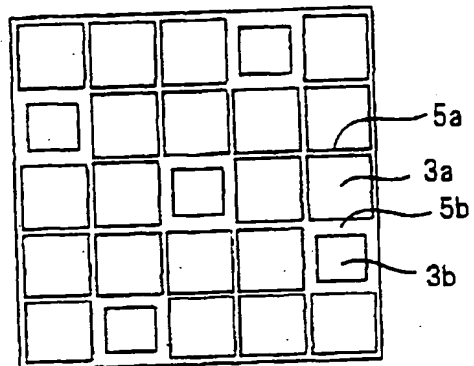


FIG. 2

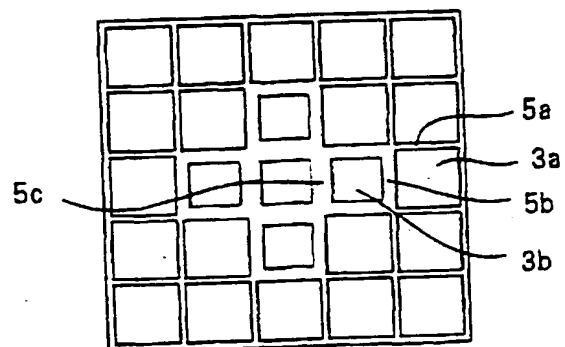


FIG. 3

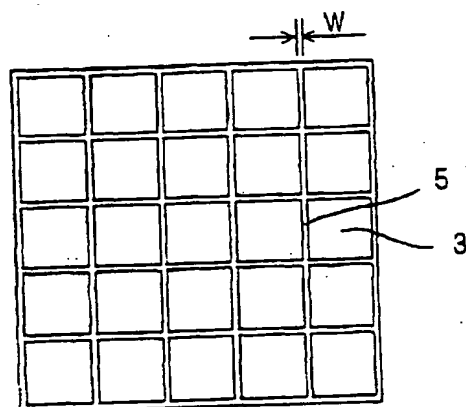


FIG. 4(a)

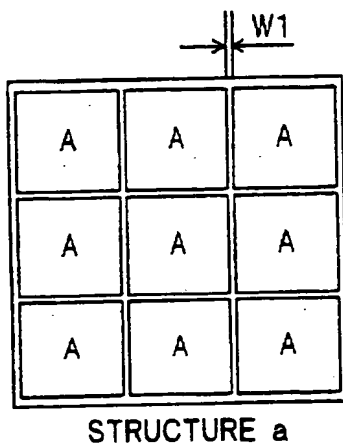


FIG. 4(b)

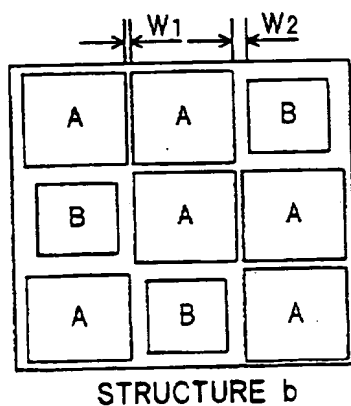


FIG. 4(c)

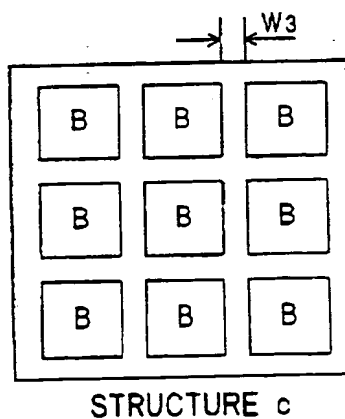
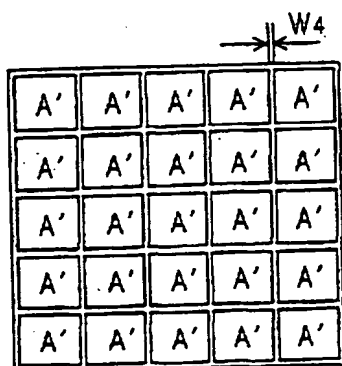
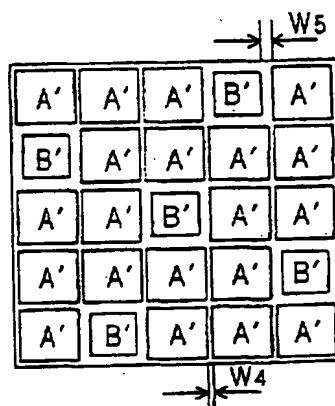


FIG. 5(a)



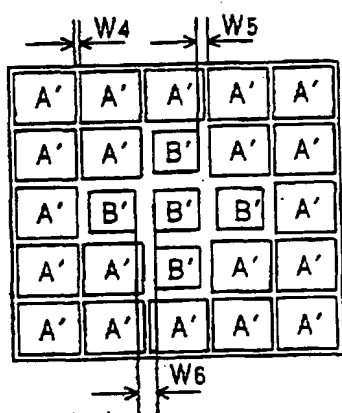
STRUCTURE d

FIG. 5(b)



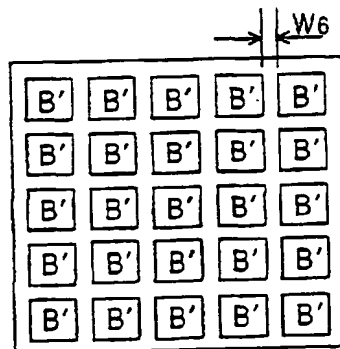
STRUCTURE e

FIG. 5(c)



STRUCTURE f

FIG. 5(d)



STRUCTURE g

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00277

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int. Cl. C04B37/00, F01N3/28, 301, B01D53/94, B01J35/04, 301, B01D46/00, 302, B01D39/20, B01D53/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int. Cl. C04B37/00, F01N3/28, 301, B01D53/94, B01J35/04, 301, B01D46/00, 302, B01D39/20, B01D53/86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	EP, 1060784, A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 20 December, 2000 (20.12.00), Full text; drawings & JP, 2000-354746, A Full text; drawings	1-11
A	EP, 361883, B1 (NGK INSULATIONS, Ltd.), 03 February, 1993 (03.02.93), Full text; drawings & US, 4953627, A & JP, 2-093297, A Full text; drawings	1-11
A	EP, 816065, A1 (IBIDEN CO, LTD.), 07 January, 1998 (07.01.98), Full text & WO, 97/25203, A1 & US, 5914187, A & JP, 3-121497, A Full text; drawings	1-11
A	JP, 62-094307, A (Babcock-Hitachi K.K.), 30 April, 1987 (30.04.87), Full text; drawings (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 04 April, 2001 (04.04.01)

Date of mailing of the international search report
 17 April, 2001 (17.04.01)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00277

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-130069, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 01 May, 1992 (01.05.92), Full text; drawings (Family: none)	1-11
A	JP, 11-114338, A (NGK INSULATORS, LTD.), 27 April, 1999 (27.04.99), Full text; drawings (Family: none)	1-11

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.